

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-254585

(43)公開日 平成4年(1992)9月9日

(51)Int.Cl.⁵

C 23 C 16/32
C 01 B 31/34

識別記号

府内整理番号

7325-4K
7003-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 3 頁)

(21)出願番号

特願平3-13527

(22)出願日

平成3年(1991)2月4日

(71)出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72)発明者 中島 剛

京都市西京区大原野西境谷町3丁目3番29
棟202

(72)発明者 白崎 享

京都市左京区北白川仕伏町42-2-203

(74)代理人 弁理士 坂本 栄一

(54)【発明の名称】 タングステンカーバイト膜の形成方法

(57)【要約】

【目的】本発明は、機械部品、切削工具等に耐摩耗性を与える、特に、硬度および熱安定性等の物性に優れているタングステンカーバイト膜を効率良く形成させることを特徴とする。

【構成】6フッ化タングステン、一般式R₃N（ただし、Rは水素またはアルキル基を示す。）で表されるアミンおよび水素を含有するガスを、400～900℃の温度範囲において気相反応させ基材上にタングステンカーバイト膜を形成する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 6フッ化タングステン、一般式 R_3N （ただし、Rは水素またはアルキル基を示す。）で表されるアミンおよび水素を含有するガスを、400～900℃の温度範囲において気相反応させることを特徴とするタングステンカーバイト膜の形成方法

【請求項2】 請求項1記載のタングステンカーバイト膜の形成方法において、6フッ化タングステン、一般式 R_3N （ただし、Rは水素またはアルキル基を示す。）で表されるアミンおよび水素の混合比率をカーボンのタングステンに対する原子比で1～20、水素のタングステンに対する原子比で1～15の範囲とすることを特徴とする請求項1記載のタングステンカーバイト膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、機械部品、切削工具等に耐摩耗性を与え、耐久性の大幅な向上が図れる硬質膜、特に、このうちでも最も硬度および熱安定性等の物性に優れているとされているタングステンカーバイト膜の基材への形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より切削工具等への硬質膜の形成方法としては耐熱性金属、例えば、タングステン、モリブデンあるいはチタン等の炭化物膜をプラズマあるいは火炎溶射により形成する方法が知られている。

【0003】 これら的方法では基材に稠密に密着させることができず、所期の目的を十分に達成することは困難であった。これに対して化学蒸着法（CVD）によれば高い密度（ほぼ理論密度）の膜が形成でき、しかも基材に対する密着性が極めて優れており、種々検討されている。このうち、耐摩耗性等の物性が特に優れているタングステンカーバイト膜のCVDによる形成方法については、①6フッ化タングステン、水素およびベンゼンのような炭化水素からなるガス状混合物を400～1000℃の温度範囲で化学蒸着することにより、WCあるいは W_2C の形態のタングステンカーバイト膜の形成方法（英國特許第1326769号）、あるいは、②6塩化タングステン、水素およびメタンを1000～1200℃の範囲で化学蒸着させWC膜を得る方法（H. Mantleら、Proceedings of the 5th Int. Conf. on CVD (1975) P. 540）、あるいは、③6塩化タングステン、水素およびベンゼンを950～1450℃の範囲で化学蒸着させWCあるいは W_2C の膜を得る方法（伊藤ら、J. Crystal Growth, 12, 265(1972)）等が知られている。

【0004】 これらの方法においては、①の場合、これらの温度範囲では W_2C 膜が主に生成され、WC膜を得るためにには①、②、③いずれの場合も反応温度を高くする必要があるため、基材の金属材料に好ましくない影響を与え、得られる硬質膜形成金属材料は精密材料等への

2

使用が制限される等の問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記した従来法の問題点に鑑み、観察検討の結果、400～900℃程度の反応温度においても種々の物性に優れたタングステンカーバイト膜を容易かつ効率的に基材に形成せしめることのできる方法を見いだし本発明に至った。

【0006】 すなわち本発明は、6フッ化タングステン、一般式 R_3N （ただし、Rは水素またはアルキル基を示す。）で表されるアミンおよび水素を含有するガスを、400～900℃の温度範囲において気相反応させることを特徴とするタングステンカーバイトの製造方法、および上記発明において、特に6フッ化タングステン、一般式 R_3N （ただし、Rは水素またはアルキル基を示す。）で表されるアミンおよび水素の混合比率をカーボンのタングステンに対する原子比で1～20、水素のタングステンに対する原子比で1～15の範囲とすることを特徴とするタングステンカーバイト膜の形成方法を提供するものである。

【0007】 本発明において用いるカーボン源として的一般式 R_3N （ただし、Rは水素またはアルキル基を示す。）で表されるアミンとしてはモノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等の各種のアミン類が挙げられるが、蒸気圧が高く供給の容易さ等の理由からトリメチルアミンが最も好ましい。これらアルキルアミンの使用量は、この分子中のカーボンと原料6フッ化タングステンのタングステンとの比（C/W：原子比）が1～20の範囲となるように選ばれる。アルキルアミンの量がこの範囲よりも小さくなる場合には、タングステンカーバイト膜が得られにくく、タングステン（W）との混合膜として得られ、タングステンカーバイト膜と比較して光沢、耐摩耗性等の物性が劣り、好ましくない。また、この範囲より大きくなても特に不都合はないが、原料のアルキルアミンがむだとなるためこの範囲以下が好ましい。

【0008】 本発明においては、水素の量も限定されるものである。すなわち水素のタングステンに対する比（H/W：原子比）が1～15の範囲であることが必要であり、これより大きい場合には、タングステンとタングステンカーバイトとの混合膜が得られ、好ましくない。また、この範囲より小さい場合、特に不都合はないが、タングステンカーバイト膜の析出速度が遅くなり、原料のアルキルアミンおよび6フッ化タングステンがむだとなるため、好ましくない。

【0009】 本発明においては、反応温度は400～900℃の範囲が好ましく、より高温領域においてはタングステン膜が生成し、より低温領域においては析出速度が小さくなる。特に、各種金属基材に適用して硬質膜を得るようになる場合には、金属材料に対する好ましくな

3

い影響、すなわち、軟化、歪み等を回避し得る温度範囲でタングステンカーバイト膜を形成し得る本発明方法は極めて有益である。特に、その目的から、800°C以下が好ましい。

【0010】本発明においては、反応圧力は特に限定的ではないが、大気圧でも十分に反応を行うことができることは大きな特徴である。この場合には反応装置も特殊なものを採用する必要はなく、操作も簡便となる。また、窒素、アルゴンなどの不活性ガスを希釈ガスとして添加しても何ら問題はない。

【0011】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例1

内径3.6cm、全長60cm、均一温度領域長10cmの反応器を備した横型流通方式のCVD装置を用い、原料ガスは反応器の一端の一つのノズルから導入し、幅1.0cm、長さ1.5cm、厚さ0.4mmのニッケル基板を均一温度領域の中央に設置して反応を行った。以下の実施例、比較例のいずれも同様にして反応を行った。

【0012】6フッ化タンクステン、トリメチルアミンおよび水素のモル比を1:2:3(C/W原子比=6.0, H/W原子比=6.0)とした混合ガスを大気圧下、全流量120cc/minで800°Cに保たれた反応器に導入し、この反応器に置かれたニッケル基板を30分間コーティングした。ニッケル基板上には、70μmの膜が得られ、X線回折パターンからWC膜であることを確認した。

【0013】実施例2

6フッ化タンクステン、トリメチルアミンおよび水素のモル比を1:1:1(C/W原子比=3.0, H/W原子比=2.0)とした混合ガスを大気圧下、全流量120cc/minで400°Cに保たれた反応器に導入し、この反応器に置かれたニッケル基板を30分間コーティングした。ニッケル基板上には、10μmの膜が得られ、X線回折パターンからW₃C膜であることを確認した。

【0014】実施例3

6フッ化タンクステン、トリエチルアミン、水素および窒素のモル比を1:1:5:5(C/W原子比=6.0, H/W原子比=10.0)とした混合ガスを大気圧

30

4

下、全流量120cc/minで600°Cに保たれた反応器に導入し、この反応器に置かれたニッケル基板を30分間コーティングした。ニッケル基板上には、40μmの膜が得られ、X線回折パターンからW₃C、W₂C膜であることを確認した。

【0015】比較例1

6フッ化タンクステン、ベンゼンおよび水素のモル比を1:1:3(C/W原子比=6.0, H/W原子比=6.0)とした混合ガスを大気圧下、全流量120cc/minで800°Cに保たれた反応器に導入し、この反応器に置かれたニッケル基板を30分間コーティングした。ニッケル基板上には、150μmの膜が得られ、X線回折パターンからW、W₂C膜であることを確認した。

【0016】比較例2

6フッ化タンクステン、トリメチルアミンおよび水素のモル比を1:2:9(C/W原子比=6.0, H/W原子比=18.0)とした混合ガスを大気圧下、全流量120cc/minで700°Cに保たれた反応器に導入し、この反応器に置かれたニッケル基板を30分間コーティングした。ニッケル基板上には、100μmの膜が得られ、X線回折パターンからW膜であることを確認した。

【0017】比較例3

6フッ化タンクステン、トリメチルアミンおよび水素のモル比を1:0.1:3(C/W原子比=0.3, H/W原子比=6.0)とした混合ガスを大気圧下、全流量120cc/minで700°Cに保たれた反応器に導入し、この反応器に置かれたニッケル基板を30分間コーティングした。ニッケル基板上には、60μmの膜が得られ、X線回折パターンからW膜であることを確認した。

30

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、タンクステンカーバイト膜を効率よく基材に形成することができ、特に硬質膜の形成においては均質、滑らかでかつ光沢のあるタンクステンカーバイト膜を得ることができる。また、比較的低温で膜形成できるため基材への悪影響を回避することができ、各種精密機材としてひろく使用できるものである。さらに本発明方法によれば大気圧下での膜形成が可能であり、この場合には装置上の制約をほとんど受けず、非常に工業的に有利な膜形成方法となるものである。

40